

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-034937

(43)Date of publication of application : 14.02.1991

(51)Int.Cl. C07B 39/00  
 C07C 17/22  
 C07C 25/13  
 C07C 51/363  
 C07C 63/70  
 C07C205/07  
 C07C255/50  
 C07C303/22  
 C07C309/86  
 // C07B 61/00

(21)Application number : 01-168745

(71)Applicant : IHARA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 30.06.1989

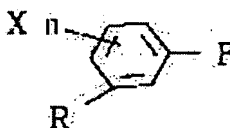
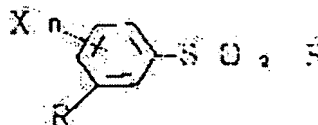
(72)Inventor : SUZUKI YUTAKA  
 YOSHIDA YASUO  
 KIMURA YOSHIICHI

## (54) PRODUCTION OF M-FLUORO AROMATIC COMPOUND

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject substance at a low temperature in good yield by reacting an aromatic sulfonyl fluoride with an alkali metal fluoride in the presence of a quaternary phosphonium salt as a catalyst or further carrying out the reaction while taking out the resultant product to the outside of the system by distillation.

CONSTITUTION: A compound (e.g. 3-nitrobenzenesulfonyl fluoride) expressed by formula I (R is electron attractive group, such as SO<sub>2</sub>Cl, SO<sub>2</sub>F, COCl, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, CN or CHO; X is halogen, alkyl or H; n is an integer of 0-4) is reacted with an alkali metal fluoride (e.g. NaF) in the presence of a quaternary phosphonium salt (e.g. tetraphenylphosphonium chloride) at 100-250° C to provide a compound expressed by formula II. Side reaction can be suppressed and the above-mentioned reaction can be smoothly advanced by distilling the compound expressed by formula II under ordinary or reduced pressure and taking out the aforementioned compound to the outside of the system. The compound expressed by formula II is useful as a synthetic intermediate for medicines, agricultural chemicals, electronic materials, etc.



BEST AVAILABLE COPY

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-34937

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)2月14日

C 07 B 39/00  
C 07 C 17/22  
25/13

B

7457-4H

8619-4H※

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 m-フルオロ芳香族化合物の製造方法

⑯ 特 願 平1-168745

⑰ 出 願 平1(1989)6月30日

⑱ 発 明 者 鈴 木 裕 静岡県庵原郡富士川町中之郷2256 イハラケミカル工業株式会社研究所内

⑲ 発 明 者 吉 田 康 夫 静岡県庵原郡富士川町中之郷2256 イハラケミカル工業株式会社研究所内

⑳ 発 明 者 木 村 芳 一 静岡県庵原郡富士川町中之郷2256 イハラケミカル工業株式会社研究所内

㉑ 出 願 人 イハラケミカル工業株式会社 東京都台東区池之端1丁目4番26号

最終頁に続く

明 細 書

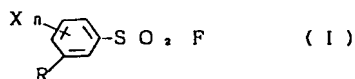
1. 発明の名称

m-フルオロ芳香族化合物の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 第四級ホスホニウム塩を触媒とし、

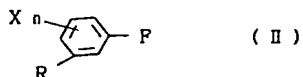
一般式



(式中、RはSO<sub>2</sub>Cl、SO<sub>2</sub>F、COCl、NO<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>、CN、CHO等の電子吸引性基を示し、Xはハロゲン原子、アルキル基、または水素原子を示し、nは0~4の整数を意味する。

)で示される芳香族スルホニルフロリドとアルカリ金属フロリドを反応させることを特徴とする、

一般式



(R、X、nは同じ。)で示される芳香族フッ素化合物の製造方法。

(2) 特許請求の範囲第1項記載の芳香族フッ素化合物を製造する方法に於いて、反応中常圧または減圧下で一般式(II)で示される芳香族フッ素化合物を、反応系外へ蒸留し取り出しながら行うことを特徴とする芳香族フッ素化合物の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

本発明は、芳香族フッ素化合物の改良された製造方法に関するものである。

(産業上の利用分野)

本発明で得られる芳香族フッ素化合物は、農薬、医薬、電子材料等の合成中間体として有用な化合物である。

(従来の技術と問題点)

芳香族フッ素化合物を製造するにあたり、相当する塩素誘導体と、主としてフッ化カリウムに代表されるアルカリ金属フロリドを反応させるハロゲン交換フッ素化法は危険が少なく工業的プロセスとしてよく用いられている。〔有機合成化学協会誌、47巻、P258(1989年)〕しかし

ながら、このプロセスでは通常、交換される塩素原子のオルトまたはパラ位に強力な電子吸引性基の存在が必要で、電子吸引性基のメタ位に位置する塩素原子はフッ素原子に交換されにくいという制約がある。高温、高圧の特殊な条件下においてのみ、電子吸引性基のメタ位にある塩素原子がフッ素原子に交換される例が報告されている〔特開昭61-44831、63-203636、有機合成化学協会誌、47巻、P20(1989年)〕。一方、フッ素原子により置換される基はハロゲン原子に限らず、例えばニトロ基、ハロゲン化スルホニル基を持つ芳香族化合物とアルカリ金属フッ化物との反応により、芳香族フッ素化合物を製造する報告例もある。前者では脱離した亜硝酸イオンが引き起こす副反応により、生成した芳香族フッ素化合物が分解するため、高価な亜硝酸イオンのトラップ剤を当量以上用い反応しなければならない。そのため、反応系が複雑となる上、原料のニトロ化合物は爆発の危険があり、本反応の工業的実施には困難を伴う(特開昭60-130

537、60-158141)。後者の反応例としては芳香族スルホニルクロリド誘導体とフッ化カリウムをオートクレーブ中、290℃で40時間反応させ少量の芳香族フッ素化合物が得られたという報告がある〔Chem. Abstr., 66, 94741(1967)〕。また、ベンゼンスルホニルフロリド誘導体とフッ化カリウムを反応させ、一方のフルオロスルホニル基をフッ素原子に変換しフルオロベンゼンスルホニルフロリド誘導体を得る方法も開示されている〔J. Org. Chem., 53, 4398(1988)〕。この方法によれば若干の収率向上は見られるものの、*o*-ベンゼンスルホニルフロリドの一例を除いてなお50%程度の収率でありしかも適用できる化合物がベンゼンスルホニルフロリド誘導体に限定されており、他の置換基を持つフッ素化合物の製造には低収率でしか適用できない。

(発明が解決しようとする問題点)

このような現状に鑑み、本発明者らは芳香族フッ素化合物、特にハロゲン交換法では収率よく製

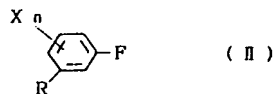
- 3 -

造できない $m$ -フルオロベンゼン誘導体を効率よく合成する方法を鋭意検討したところ、フルオロスルホニル基を脱離基としてアルカリ金属フロリドでフッ素置換する方法において触媒を添加するか又は、更に反応蒸留操作を組合せることにより従来法よりはるかに収率よく芳香族フッ素化合物を合成できる方法を開発した。

すなわち本発明は、第四ホスホニウム塩を触媒とし、一般式



(式中、RはSO<sub>2</sub>Cl、SO<sub>2</sub>F、COCl、NO<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>、CN、CHO等の電子吸引性基を示し、Xはハロゲン原子、アルキル基、または水素原子を示し、nは0~4の整数を意味する。)で示される芳香族スルホニルフロリドとアルカリ金属フロリドを反応させ、一般式



- 5 -

- 4 -

(R、X、nは同じ。)で示される芳香族フッ素化合物を収率よく製造する方法を提供するものである。

本発明に於いて触媒は、第四級ホスホニウム塩が用いられる。第四ホスホニウム塩としては、例えば、テトラフェニルホスホニウムクロリドまたは、テトラフェニルホスホニウムブロミド、トリフェニルトリルホスホニウムブロミド、トリトリルフェニルホスホニウムブロミド、トリ $p$ -アニルフェニルホスホニウムブロミド、トリフェニルメチルホスホニウムヨージド等があげられる。上記触媒は、S. Affandi et. al, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 17, 307(1987)に記載された方法により容易に合成することができる。

また触媒は、ベンゼンスルホニルフロリド誘導体〔一般式(I)〕に対し0.5モル%以上、好ましくは5~10モル%用いられる。

本発明の原料として用いるベンゼンスルホニルフロリド類〔一般式(I)〕としては3-ニトロ

ベンゼンスルホニルフロリド、2-フルオロ-5-ニトロベンゼンスルホニルフロリド、2-クロロ-5-ニトロベンゼンスルホニルフロリド、4-フルオロ-5-ニトロベンゼンスルホニルフロリド、2-フルオロ-4-ニトロベンゼンスルホニルフロリド、2, 6-ジクロロ-3-ニトロベンゼンスルホニルフロリド、2, 6-ジフルオロ-3-ニトロベンゼンスルホニルフロリド等のニトロベンゼンスルホニルフロリド類、1, 3-ベンゼンジスルホニルフロリド、1, 3, 5-ベンゼントリスルホニルフロリド、1, 2-ベンゼンジスルホニルフロリド等のベンゼンスルホニルフロリド類、4-フルオロ-1, 3-ベンゼンジスルホニルフロリド、3-フルオロスルホニルベンゾイルフロリド、3-フルオロスルホニル-4-フルオロベンゾイルフロリド、3-クロロ-4-フルオロスルホニルベンゾイルフロリド、2-フルオロ-4-フルオロスルホニルベンゾイルフロリド、3, 5-ジクロロ-4-フルオロスルホニルベンゾイルフロリド等のハロゲンベンゾイルフ

ロリド類、2-フルオロ-5-フルオロスルホニルベンゾニトリル、3-フルオロ-4-フルオロスルホニルベンゾニトリル、3-フルオロスルホニル-4-フルオロベンゾニトリル等のフルオロスルホニルベンゾニトリル類、3-トリフルオロメチル-4-フルオロベンゼンスルホニルフロリド、2-フルオロ-4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルフロリド等のトリフルオロメチルベンゼンスルホニルフロリド類、4-メチル-1, 3-ベンゼンジスルホニルフロリド等のアルキルベンゼンスルホニルフロリド類等があげられる。

これらは常法によりクロロ硫酸、または発煙硫酸を用いクロロスルホン化した後、フッ化カリウムとの反応により容易に合成できるものである。

また、使用するアルカリ金属フロリドとしては、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウムまたはそれらの混合物であり、そのアルカリ金属フロリドとしては、微粒子状のものなら使用して差し支えない。例えば、スプレイドライ、フリーズドライ、粉碎その他工業的に製造可能な微

- 7 -

粒子状のものなら使用して差し支えない。その使用量は置換されるハロゲン原子に対して0.5～10当量、好ましくは1～3当量用いる。当反応においては溶媒を使用しても何ら差し支えない。使用する場合は、例えばジメチルスルホキシド、スルホラン、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒、ジクロロトルエン、トリクロロベンゼン、クロロナフタレン、メチルナフタレン等の芳香族系溶媒が用いられる。反応は室温以上、好ましくは100～250℃で円滑に進行する。また上記反応は、常圧または減圧下で生成する芳香族フッ素化合物〔一般式(Ⅱ)〕を反応蒸留し反応系外に取り除くことにより副反応を抑え円滑に進行する。

(発明の効果)

芳香族スルホニルフロリドとアルカリ金属フロリドとの反応を、第四級ホスホニウム塩を触媒として用いるかまたは更に反応蒸留しながら実施することにより、ハロゲン交換フッ素化法では収率よく得られなかったメタ位がフルオロ置換した、

- 8 -

一般式(Ⅱ)で表される芳香族フッ素化合物を、従来よりはるかに低い温度で収率よく製造することができるようになった。

(実施例)

以下実施例により本発明を具体的に説明する。

#### 実施例 1

コンデンサー、メカニカルスターラー、温度計を備えた100 mlフラスコに、スプレー乾燥フッ化カリウム(リーデル社製)6.5 g(0.11モル)、テトラフェニルホスホニウムブロミド(北興化学製)2.1 g(0.005モル)、無水スルホラン8.5 mlを入れ、トルエンで共沸脱水を行った後、コンデンサーを分留ヘッドに取り替え、2-フルオロ-5-ニトロベンゼンスルホニルフロリド11.15 g(0.05モル)を加え、300 mmHgの減圧下、210℃で反応蒸留を行ないながら5時間攪拌した。留出物は160℃/300 mmHgの沸点をもち、3, 4-ジフルオロニトロベンゼンと2, 5-ジフルオロベンゼンスルホニルフロリドの混合物(3.88 g)

であった。

この混合物をガスクロマトグラフィーで分析すると、3, 4-ジフルオロニトロベンゼンと2, 5-ジフルオロベンゼンスルホニルフロリドの比率は7対1であった(収率49%)。

3, 4-ジフルオロニトロベンゼン, GC-MS: 159 (M<sup>+</sup>)

2, 5-ジフルオロベンゼンスルホニルフロリド, GC-MS: 196 (M<sup>+</sup>)

#### 比較例 1

コンデンサー、メカニカルスターラー、温度計を備えた100 mlフラスコに、スプレー乾燥フッ化カリウム(リーデル社製) 6.5 g (0.11モル)、無水スルホラン 8.5 mlを入れ、トルエンで共沸脱水を行った後、2-フルオロ-5-ニトロベンゼンスルホニルフロリド 11.15 g (0.05モル)を加え、窒素雰囲気下220℃で3時間攪拌した。冷却後反応混合物をジクロロメタン100 mlで希釈して、無機塩を濾別した。濾

液を濃縮して得た残渣を減圧蒸留して3, 4-ジフルオロニトロベンゼンと2, 5-ジフルオロベンゼンスルホニルフロリドの混合物(1.0 g)を得た。この混合物をガスクロマトグラフィーで分析すると、3, 4-ジフルオロニトロベンゼンと2, 5-ジフルオロベンゼンスルホニルフロリドの比率は7対1であった(収率13%)。また沸点は、87℃/20 mmHgであった。

#### 実施例 2

2-フルオロ-5-ニトロベンゼンスルホニルフロリドの代わりに1, 3-ベンゼンジスルホニルフロリドを用いて実施例1と同様に反応を行った。

コンデンサー、メカニカルスターラー、温度計を備えた100 mlフラスコに、スプレー乾燥フッ化カリウム(リーデル社製) 6.5 g (0.11モル)、テトラフェニルホスホニウムブロミド(北興化学製) 2.1 g (0.005モル)、無水スルホラン 8.5 mlを入れ、トルエンで共沸脱

- 11 -

水を行った後、コンデンサーを分留ヘッドに取り替え、1, 3-ベンゼンジスルホニルフロリド 12.1 g (0.05モル)を加え、270 mmHgの減圧下、210℃で反応蒸留を行ないながら5時間攪拌した。留出物は170℃/270 mmHgの沸点をもつ3-フルオロベンゼンスルホニルフロリドが収量6.56 g (収率74%)で得られた。

#### 比較例 2, 3, 4, および実施例 3

実施例2と特に明記しない限り同様にして比較例2, 3, 4, および実施例3を行なった。比較結果を表にして以下に示す。

表 1					
	温度 (℃)	時間 (h)	触媒 (TPPB)	反応蒸留	収率 (%)
比較例 2	240	5	—	有	57
“ 3	240	5	—	無	44
実施例 3	220	2	0.1eq	無	38
比較例 4	220	2	—	無	20

TPPB:トリフェニルホスホニウムブロミド

- 13 -

- 12 -

#### 実施例 4

コンデンサー、メカニカルスターラー、温度計を備えた100 mlフラスコに、スプレー乾燥フッ化カリウム(リーデル社製) 6.5 g (0.11モル)、テトラフェニルホスホニウムブロミド(北興化学製) 2.1 g (0.005モル)、無水スルホラン 8.5 mlを入れ、トルエンで共沸脱水を行った後、コンデンサーを分留ヘッドに取り替え、3-フルオロスルホニル-4-フルオロベンゾイルフロリド 11.2 g (0.05モル)を加え、270 mmHgの減圧下、210℃で反応蒸留を行ないながら4時間攪拌した。留出物は140℃/270 mmHgの沸点をもつ3, 4-ジフルオロベンゾイルフロリド(3.21 g)を得た。転化率92%, 選択率49%であった。GC-MS: 160 (M<sup>+</sup>) [高分解能マススペクトル: 計算値(160.0136)、分析値(160.0135)であった。] この3, 4-ジフルオロベンゾイルフロリドを加水分解して、3, 4-ジフルオロ安息香酸にし、化合物の同定を行なった。融点は120℃であった。

- 14 -

特開平 3-34937(5)

〔文献値：119.2～120.1℃；J.Org.Chem., 17, 1429 (1952)〕

実施例 5

2-フルオロ-5-ニトロベンゼンスルホニルフロリドに代えて、3-スルホニルフロリドベンゾイルフロリド10.3g(0.05モル)を加えた以外は、実施例1と同様に行った。反応は300mmHgの減圧下、210℃で反応蒸留を行ないながら6時間攪拌した。留出物は120℃/300mmHgの沸点をもつ3-フルオロベンゼンスルホニルフロリド(1.56g)であり、収率31%、選択率71%であった。

実施例 6

水分離器、攪拌機、温度計を備えた50mlフラスコにスプレー乾燥したフッ化カリウム11.6g(0.2モル)、テトラホスホニウムブロミド2.08g(0.005モル)および無水スルホラン25g、およびトルエン40mlを入れ、トル

エンを加熱留去し共沸脱水した。さらに真空ポンプで反応容器内を減圧にし、30mmHgで150℃まで昇温し、トルエンを留去した。反応容器内を100℃まで冷却した後、窒素ガスで置換し、3,4-ジクロロ-5-クロルスルホニルベンゾイルクロリド15.4g(0.05モル)を加え、190℃で5時間加熱攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、3-クロロ-4,5-ジフルオロベンゾイルフロリドが53%生成していた。

〔GC-MS m/e 242(M<sup>+</sup>)〕

特許出願人 イハラケミカル工業株式会社

- 15 -

- 16 -

第1頁の続き

⑤Int.Cl. <sup>s</sup>	識別記号	弁内整理番号
C 07 C 51/363		7457-4H
63/70		7419-4H
205/07		6761-4H
255/50		6516-4H
303/22		8217-4H
309/86		8217-4H
// C 07 B 61/00	300	

【公報種別】 特許法第 1 7 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】 第 3 部門第 2 区分

【発行日】 平成 9 年（1 9 9 7） 5 月 1 3 日

【公開番号】 特開平 3－3 4 9 3 7

【公開日】 平成 3 年（1 9 9 1） 2 月 1 4 日

【年通号数】 公開特許公報 3－3 5 0

【出願番号】 特願平 1－1 6 8 7 4 5

【国際特許分類第 6 版】

C07B 39/00

B01J 31/24

C07C 17/093

17/383

25/13

51/363

63/70

201/12

205/07

253/30

255/50

303/22

309/86

// C07B 61/00 300

【 F I 】

C07B 39/00 B 7419-4H

B01J 31/24 Z 9538-4D

C07C 17/093

17/383

25/13

51/363 9450-4H

63/70 9450-4H

201/12 9450-4H

205/07 9450-4H

253/30 9357-4H

255/50 9357-4H

303/22 7419-4H

309/86 7419-4H

C07B 61/00 300 7419-4H



## 手続補正書

平成8年6月25日

特許庁長官 清川 佑二 殿

## 1. 事件の表示

平成1年特許願第168745号

## 2. 発明の名称

m-フルオロ芳香族化合物の製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住所（居所）

〒110

東京都台東区池之端1丁目4番26号

氏名（名称）

イハラケミカル工業株式会社

代表取締役 笠井 恒彦

電話 03-(3822)-5223

## 4. 補正命令の日付

自発

## 5. 補正により増加する発明の数

0

- (12) 明細書第15頁第5行目に「3-スルホニルフロリド」とあるのを、「3-フルオロスルホニル」と補正する。
- (13) 明細書第16頁第10行目～第11行目に「ベンゼンスルホニル」とあるのを、「ベンゾイル」と補正する。
- (14) 明細書第15頁下から第3行目の「テトラ」の後に、「フェニル」を加入する。
- (15) 明細書第16頁第5行目に「5-クロロスルホニル」とあるのを、「5-フルオロスルホニル」と補正する。

以上

## 6. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄及び「発明の詳細な説明」の欄

## 7. 補正の内容

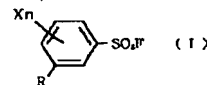
- (1) 明細書第1頁の特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。
- (2) 明細書第5頁第8行目に「第四ホスホニウム塩」とあるのを、「第四級ホスホニウム塩」と補正する。
- (3) 明細書第5頁下から第3行目に「0~4」とあるのを、「1~4」と補正する。
- (4) 明細書第6頁第1行目に「(R、X、nは同じ。）」とあるのを、「式中、R、X及びnは前記と同じ意味を示す。）」と補正する。
- (5) 明細書第6頁第5行目に「第四ホスホニウム塩」とあるのを、「第四級ホスホニウム塩」と補正する。
- (6) 明細書第7頁第11行目～第15行目に「1, 2-ベンゼンジスルホニルフロリド等のベンゼンスルホニルフロリド類、4-フルオロ-1, 3-ベンゼンジスルホニルフロリド、3-フルオロスルホニルベンゾイルフロリド、」とあるのを、「1, 2-ベンゼンジスルホニルフロリド、4-フルオロ-1, 3-ベンゼンジスルホニルフロリド、3-フルオロスルホニルベンゾイルフロリド等のベンゼンスルホニルフロリド類、」と補正する。
- (7) 明細書第8頁第2～3行目に「3-フルオロ-4-フルオロスルホニルベンゾニトリル」とあるのを、「4-フルオロ-3-フルオロスルホニルベンゾニトリル」と補正する。
- (8) 明細書第8頁第7行目に「4-トリフルオロ」とあるのを、「5-トリフルオロ」と補正する。
- (9) 明細書第8頁下から第9行目の「常法により」の後に、「対応する芳香族化合物を1」を加入する。
- (10) 明細書第13頁第8行目に「実施例2と特に明記しない限り」とあるのを、「特に明記しない限り実施例2と」と補正する。
- (11) 明細書第13頁表1下部欄外に「TPPB: トリフェニル」とあるのを、「TPPB: テトラフェニル」と補正する。

## (別紙)

## 2. 特許請求の範囲

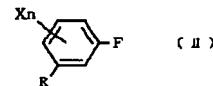
(1) 第四級ホスホニウム塩を触媒とし、

一般式



(式中、RはSO<sub>2</sub>Cl、SO<sub>2</sub>F、COCl、NO<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>、CN、CH<sub>3</sub>等の電子吸引性基を示し、Xはハロゲン原子、アルキル基、または水素原子を示し、nは1~4の整数を意味する。)で示される芳香族スルホニルフロリドとアルカリ金属フロリドを反応させることを特徴とする、

一般式



(式中、R、X及びnは前記と同じ意味を示す。)で示される芳香族フッ素化合物の製造方法。

(2) 特許請求の範囲第1項記載の芳香族フッ素化合物を製造する方法に於いて、反応中常圧または減圧下で一般式(II)で示される芳香族フッ素化合物を、反応系外へ蒸留し取り出しながら行うことを特徴とする芳香族フッ素化合物の製造方法。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**